

Отзыв официального оппонента

на диссертацию Федан Дмитрия «Аналитическое применение твердофазной экстракции иода в полиметакрилатную матрицу», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия

Актуальность результатов данного исследования

На фоне популяризации и повсеместного внедрения принципов «зеленой химии» исследования в области развития аналитических твердофазно-экстракционных и экспресс-тест методов приобретают все большую актуальность, поскольку одним из главных преимуществ данных методов является отказ от использования токсичных реагентов и растворителей в пользу экологичных и безопасных твердых экстрагентов, а также высокая скорость и простота выполнения процедуры анализа. Этим критериям соответствует и диссертационная работы Федан Дмитрия, посвященная исследованию твердофазной экстракции иода и иодометрических окислительно-восстановительных реакций в среде полимерной матрицы. В качестве экстрагента в работе использованы новые полимерные матрицы из полиметилметакрилата, которые позволяют осуществлять аналитические окислительно-восстановительные реакции в собственном объеме. На основе изменения цвета и оптической плотности матрицы в результате реакций, разработаны твердофазно-спектрофотометрические методики определения пероксида водорода, нитрит-анионов, селена (IV), мышьяка (V) и аскорбиновой кислоты.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертант выполнял работу в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет». Диссертация изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 35 таблиц, 29 рисунков, 4 глав, выводов и списка литературных источников из 119 наименований.

Во введении приводится обоснование актуальности темы диссертационной работы, формулировки цели и задач, практическая значимость выполненной работы, а также положения, выносимые на защиту и личный вклад автора.

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный особенностям экстракционных методов и преимуществам твердофазной экстракции в сравнении с жидкостной; способам фиксации аналитического сигнала применяемых в твердофазно-экстракционных методиках; материалам применяемым, различными авторами, в качестве экстрагента и иодометрическим методикам определения различных аналитов.

В заключительной части обзора диссертант указывает на преимущества выбора матрицы из полиметилметакрилата в качестве твердофазного экстрагента и комбинирования твердофазной экстракции со спектрофотометрическим методом анализа.

В экспериментальной части, которой посвящена вторая глава, приведено детальное описание всех экспериментов и подробный перечень используемого оборудования; реагентов, растворов и способов их приготовления; детальное описание методик проведения экспериментов; краткое описание процессов пробоподготовки анализируемых объектов, со ссылками на нормативную документацию; описание методик, применяемых для обработки, сравнения и представления полученных результатов.

Третья глава посвящена изучению процесса экстракции иода в полиметилметакрилатную матрицу, автор приводит результаты спектрофотометрических исследований растворов, содержащих иод, до и после контакта с полимерной матрицей, а также спектры поглощения самих полимерных матриц с экстрагированным иодом. Представлена зависимость показывающую более полное извлечение иода полимерной матрицей в кислой среде при рН 1.2. В заключительной части третьей главы автор, на основании построенных изотерм сорбции, описанных уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радускевича, а также рассчитанного значения свободной энергии сорбции делает вывод о химической природе взаимодействия иода с полиметакрилатной матрицей.

Четвертая глава диссертационной работы посвящена разработке иодометрических твердофазно-спектрофотометрических методик определения иода и его форм, пероксида водорода, нитрит-ионов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты. В главе детально описан процесс поиска оптимальных условий для реализации твердофазных иодометрических методик определения, перечисленных аналитов с наибольшей чувствительностью, приведены результаты исследования влияния мешающих ионов на определение каждого из аналитов и показаны результаты апробации предложенных методик при их определении в реальных объектах. Так же для некоторых из разработанных методик приводится сравнение результатов, полученных предложенными методиками с результатами, полученными по методикам ГОСТ.

В заключительной части главы кратко представлены результаты сравнения сравнение термолинзовой спектроскопии и твердофазной спектрофотометрии, в качестве методов фиксирования аналитического сигнала для разработанных иодометрических твердофазно-спектрофотометрических методик.

Среди наиболее значимых результатов работы, отвечающих критерию *научной новизны*, можно выделить следующие:

1. Впервые изучен процесс твердофазной экстракции иода полиметилметакрилатной матрицей и доказано, что извлечение иода сопровождается образованием молекулярного комплекса и последующим формированием триодид-иона с двумя максимумами поглощения при 295 и 365 нм.
2. Впервые определены и предложены алгоритмы определения различных форм иода, пероксида водорода, нитрит-ионов, селена (IV), мышьяка (V) и аскорбиновой кислоты с использованием полиметилметакрилатной матрицы и иодометрической твердофазной-спектрофотометрии.
3. Впервые предложено использование термолинзовой спектроскопии в качестве метода фиксирования аналитического сигнала для повышения чувствительности методик определения иода после его экстракции полиметилметакрилатной матрицей.

Достоверность и объективность результатов экспериментов оценивалась разными способами: независимыми методами (титриметрические методики ГОСТ); методом «введено-найдено» добавлением аттестованной смеси (АС) элемента в пробу.

Стоит так же отметить что основные результаты научной работы неоднократно представлены на международных научных конференциях.

Апробация результатов исследования. По материалам диссертации опубликовано 10 работ: 4 статьи, входящие в базы цитирования Scopus и Web of Science, в том числе 1 статья в журнале Q₁, 1 патент РФ и 5 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Практическая значимость работы обоснована предложенными новыми иодометрическими методиками определения различных форм иода, пероксида водорода, нитритов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. На одну из предложенных методик автором получен патент РФ № 2682650 «Способ определения иодата с использованием полиметакрилатной матрицы».

Положения, выносимые на защиту, имеют научную новизну, теоретически обоснованы, не вызывают возражений и подтверждены экспериментально. Выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, базируются на большом объеме экспериментального материала.

Соответствие содержания автореферата и диссертации паспорту специальности. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертационной работы. По тематике, объектам и области исследования, разработанным

автором новым научным положениям, научной и практической значимости представленная диссертация полностью соответствует пунктам 1, 2, 3 паспорта научной специальности 02.00.02 - «Аналитическая химия».

Вопросы и замечания по работе:

1. В третьей главе автор приводит результаты исследования экстракции иода полиметилметакрилатной матрицей из водного раствора при рН 1.2 однако сравнивает их лишь с результатами, полученной при рН 5.5. Для более полного понимания влияния рН на сорбцию иода стоило получить, представить и сравнить аналогичные зависимости при различных значениях рН в более широком диапазоне
2. Во разделе 2.2 на странице 32, автор утверждает, что для закрепления полимерных образцов в кюветном отделении спектрофотометра было необходимо использовать пластиковую ячейку, изготовленную с помощью 3D печати. Какое влияние оказывает использование данной ячейки на оптическую плотность и спектр поглощения образцов, почему не использовали стеклянные или кварцевые кюветы?
3. В таблице 16 на странице 72 приведены результаты определения форм иода разработанными методиками. Результаты определения иодат-иона сравниваются с результатами, полученными методом титриметрии согласно ГОСТ Р 51575-2000, а результаты определения иода и иодид-иона сравниваются лишь с их концентрациями, указанными производителем на упаковке. Почему для результатов определения иода и иодид-иона не было получено результатов определения независимыми методами?
4. В четвертой главе приведены результаты подбора условий твердофазно-спектрофотометрического определения форм иода. Автор утверждает, что 100-ый избыток ионов меди(II) не оказывает мешающее влияние на определение иодид-ионов, хотя известно, что ионы меди(II) взаимодействуют с иодид-ионом с образованием малорастворимого соединения CuI и I_2 . Как автор может это прокомментировать?
5. В четвертой главе приведены результаты сравнения термолизной спектроскопии и твердофазной спектрофотометрии в качестве методов фиксирования аналитического сигнала для разработанных методик. Стоило описать данный раздел более детально. При сравнении результатов показано, что пределы обнаружения иода в сорбционно-фотометрической методике ниже, чем в методе термолиновой спектроскопии. С чем это связано? Использование термолизной

спектроскопии, как правило, приводит к повышению чувствительности определения аналита, по сравнению с обычной спектрофотометрией.

Сделанные замечания не являются существенными и, в целом, диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу. Поставленная цель достигнута, а задачи исследования выполнены. В работе представлен значительный объем экспериментальных и теоретических данных, достоверность полученных результатов, актуальность и практическая значимость обоснованы и не вызывают сомнений.

Диссертация Федан Дмитрия «Аналитическое применение твердофазной экстракции иода в полиметакрилатную матрицу» по своей актуальности, новизне, объему, научной и практической значимости результатов соответствует критериям п.8, п.9, п.10 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете», утвержденного приказом ректора № 93/од от 06.12.2018 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Федан Дмитрий заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Заведующий кафедрой фармацевтического анализа
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Сибирский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения
Российской Федерации
634050, г. Томск, ул. Московский тракт, д. 2,
тел. (3822)90-98-23,
e-mail: mvb63@mail.ru
доктор фармацевтических наук
15.00.02 – фармацевтическая химия, фармакогнозия;
14.00.25 – фармакология, клиническая фармакология

 Белоусов Михаил Валерьевич

14.10.2020 г

Даю согласие на обработку моих персональных данных

Подпись Белоусова М.В. заверяю.
Ученый секретарь ученого совета СибГМУ

14.10.2020 г  М.В. Терехова